

WO 03/086627 A1

明 細 書

改質触媒組成物

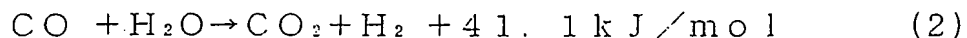
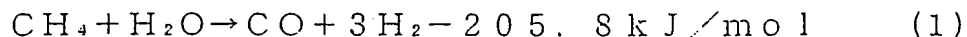
5 技術分野

本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスを水蒸気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造し、長期間活性を維持することができる改質触媒組成物に関する。

10 背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術の開発が盛んであり、その一つとして、作動温度が100℃以下の低温で、起動、停止性に優れている固体高分子形燃料電池(P E F C)が提案されている。固体高分子形燃料電池は利用する燃料により、燃料改質部を組込まない純水素型、炭化水素（天然ガス、L P ガス、灯油等）改質型の二種類に分けられる。しかしながら、現状では、水素供給インフラが存在しないため、当面は既存の天然ガス、L P ガス、灯油等の燃料供給インフラを使用した炭化水素改質型が現実的とされている。

炭化水素から水素を製造するプロセスは通常、水蒸気改質、CO変成、CO選択酸化ないし吸着分離から成っている。この中でも炭化水素の水蒸気改質反応は、(1)、(2)式の反応によって行われる。(例 メタン)



反応(1)は吸熱反応で、平衡上の理由もあり700～900℃の高温が必要とされ、古くよりNi/アルミナ触媒が広く使用されている(例えば、特開平4-363140号公報)。このように、改質処理は高温で行われるため、改質触媒の劣化を抑制し、長寿命化を図ることは極めて重要である。

該改質触媒の劣化の要因は解明された状況にはないものの、ニッケルのシンタリングや炭素質の析出であると一般に考えられている。この対策と

して、ルテニウムなどの貴金属を用いたり（例えば、特開平10-52639号公報）、Ni-Mg-O系固溶体としたり（例えば、特開平9-77501号公報）、Ni/CaTiO₃ペロブスカイトとすること（例えば、特開平10-194703号公報）などが試みられている。

- 5 さらに、反応条件として、水蒸気/炭素比（モル比）（以下、S/Cと略す）を3以上にして炭素が析出しないようにしている。しかしながら、省エネルギー的観点から、より低いS/Cで長期運転できる改質器が望まれ、このような条件下で長寿命な触媒が必要であるが、従来の触媒では殆ど見当たらない。

10

発明の開示

本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスの水蒸気改質において低いS/Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物を提供することを目的とする。

- 15 本発明の改質触媒組成物は、メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする。

- 20 前記構成において、前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたニッケルとしたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムとしたりすることができる。

- 25 例えば、共沈法によって本発明のペロブスカイトを得る場合においては、通常、次のようにして調製される。すなわち、Ni、Laの硝酸塩のような無機塩化合物を水に溶かして、完全な金属塩水溶液とする。これとは別に、ナトリウムまたはカリウムのいずれかの炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、水酸化物、なかでも炭酸ナトリウムが特に好ましいが、これを攪拌下で60℃の水に溶かして沈澱剤水溶液とする。沈澱剤水溶液に先の金属

塩水溶液を攪拌下 60℃で滴下し、沈澱物を生成する。沈澱物が得られたら、ろ過後、水による洗浄を繰返し、80℃以上の温度で16時間乾燥する。次にそれをマッフル炉で800℃、2時間焼成して、 LaNiO_3 ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

5 また、ペロブスカイト型化合物をアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアといった上に形成する場合は、上記の沈澱剤水溶液中に各酸化物のゾルないし水酸化物を混合しておき、ここに金属塩水溶液を滴下、沈澱を生成させ、以下、同様の処理を行うことによって LaNiO_3 ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

10 上記担体にニッケルやルテニウムを担持する方法としては、含浸法等の公知の方法を用いることができる。

ニッケルとしては、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケル等の金属塩を用いることができるが、熱分解後に陰イオンが触媒上に残りにくいという点で硝酸ニッケルを用いることが特に好ましい。

15 ニッケルの担持量は0.1～10質量%である。0.1質量%未満であると、活性向上の効果が小さく、逆に10質量%を超えると、その担持量に見合う活性の向上がみられず、また、炭素析出が増加する。このようなことから最適な範囲として1～10質量%が最も好ましい。

ルテニウムについても同様に、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の金属塩を用いることができるが、溶解性、取扱いの容易さから塩化ルテニウム水和物が好ましい。また担持量は0.5～5質量%でよいが、ニッケルと同様な理由により、担持量として最適な範囲は0.5～3質量%が最も好ましい。

25 ペロブスカイト型担体にニッケルを担持させる方法は、通常の場合あり、例えば、所定量の硝酸ニッケルを含む水溶液に先のように調製した LaNiO_3 酸化物担体を含浸させ、水分を蒸発乾固させた後、マッフル炉で500℃、2時間焼成することにより触媒とした。ルテニウムを担持させる方法も同様である。

このようにして得られた触媒粉末を圧縮成型機により成型した後、2～

3 mm位の大きさにカットして反応に供した。

S/Cは、0.5～5、好ましくは1～2の範囲で選定される。この時、希釈剤として窒素等の不活性ガスを共存させてもよい。これらの反応ガスを触媒を充填した反応器に供給し、通常500～1000℃、好ましくは700～900℃の温度で反応を行う。反応圧力は、通常、常圧～3 MPa、好ましくは常圧～1 MPaの範囲で行う。反応ガスの空間速度（GHSV）は500～200000 h⁻¹、好ましくは5000～100000 h⁻¹で行う。メタンは、通常、天然ガスに含まれるものを用いるが、その他、石炭、バイオマス等から製造されたメタンを用いてもよい。また、本発明を実施する場合、触媒は固定床、移動床もしくは流動床のいずれの態様でも用いることができる。以下に示した実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

15 発明を実施するための最良の形態

実施例 1

炭酸ナトリウム19.08 gを水225 mlに溶解させ、これにアルミナゾル(日産化学工業製520、30% Al₂O₃) 6.82 gを加えた後、攪拌下60℃とした。ついで硝酸ランタン六水和物21.65 gと硝酸ニッケル六水和物14.54 gを水182 mlに溶解させた水溶液を上記の炭酸ナトリウムを含む水溶液に少量ずつ加え、沈澱物を生成させた後、60℃で1時間攪拌を続けた。得られた沈澱物をろ過し、温水洗浄する操作を繰返し行い、ろ液のpHが8以下になった後に、80℃、16時間乾燥した。その後、800℃、2時間焼成してLaNiO₃ペロブスカイト構造を有する担体を得た。

得られた担体粉末3.00 gと硝酸ニッケル六水和物0.299 gを水9 mlに溶解させた水溶液に投入し、水分を蒸発乾固した後、80℃、12時間以上乾燥後、500℃、2時間焼成することにより2% Ni担持LaNiO₃-Al₂O₃触媒を得た。

実施例 2

実施例 1 のニッケルの含浸担持の際に、硝酸ニッケル六水和物 1. 4 9 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 0 % N i 担持 $\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。

5 実施例 3

実施例 2 のアルミナゾルの代わりにシリカゾル（日産化学工業製、スノーテック 0. 2 0 % SiO_2 ） 1 5 0. 3 3 g を用いた以外は実施例 2 と同様にして、1 0 % N i 担持 $\text{LaNiO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒を得た。

実施例 4

10 実施例 2 のアルミナゾルの代わりに Zr(OH)_4 （新日本金属化学工業製） 3. 9 7 g を用いた以外は実施例 2 と同様にして、1 0 % N i 担持 $\text{LaNiO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒を得た。

比較例 1

15 実施例 2 のアルミナゾルの代わりにチタニア（石原産業製、ST-01） 1 0. 2 8 g を用いた以外は実施例 2 と同様にして 1 0 % 担持 $\text{LaNiO}_3\text{-TiO}_2$ 触媒を得た。

比較例 2

市販のアルミナ（住友化学工業製、NK124） 2 ~ 3 ϕ を 1 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間焼成して α -アルミナとした後、これを 3. 0 0 g 用い、実施例 1
20 と同様にして 2 % N i 担持 α -アルミナ触媒を得た。

比較例 3

市販のアルミナ（住友化学工業製、NK124） 2 ~ 3 ϕ を 1 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間焼成して α -アルミナとした後、これを 3. 0 0 g 用い、実施例 2
と同様にして 1 0 % N i 担持 α -アルミナ触媒を得た。

25 メタンの水蒸気改質反応のスクリーニング試験として内径 1 0 ϕ のステンレス製反応管に、触媒を 2 ~ 3 mm に成型したものを 2 m l 充填し、水素気流中で 8 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間還元した後、以下の条件で初期活性を調べる反応試験を行った。

反応条件：反応温度 8 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 、反応ガス 2 0. 6 % $\text{CH}_4\text{-20. 6 % H}_2$

20-58. 8% N₂, H₂O, CH₄ (モル比) = 1, GHSV 10000 h⁻¹, 常圧。生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。反応開始後5時間後の生成ガス中の水素濃度を表1に示す。

5 【表1】

	触 媒	生成物中の水素濃度/%
実施例 1	2%Ni/LaNiO ₃ -Al ₂ O ₃	40.9
実施例 2	10%Ni/LaNiO ₃ -Al ₂ O ₃	40.8
10 実施例 3	10%Ni/LaNiO ₃ -SiO ₂	34.0
実施例 4	10%Ni/LaNiO ₃ -ZrO ₂	34.2
比較例 1	10%Ni/LaNiO ₃ -TiO ₂	24.9
比較例 2	2%Ni/α-Al ₂ O ₃	33.3
15 比較例 3	10%Ni/α-Al ₂ O ₃	31.3

表1から、本発明の実施例1、2、3、4の改質触媒組成物は、比較例よりも水素濃度が高い。

実施例 5

20 実施例1の硝酸ニッケル含浸担持に代え、塩化ルテニウム含浸担持として、塩化ルテニウム(40%Ru) 0.075gを用いた以外は実施例1と同様にして、1%Ru担持LaNiO₃-Al₂O₃触媒を得た。

比較例 4

25 比較例2で得られたα-アルミナ5.1gを0.375N-NaOH水溶液15mlに含浸させた後、エバポレーターで55℃、40分間の真空乾燥を行った。これを、塩化ルテニウム(40%Ru) 0.13gを溶解させた水溶液4mlに浸漬、乾燥を繰返し、全量を吸収させた後、ヒドラジン還元、水洗後、80℃、16時間乾燥して1%Ru/α-Al₂O₃触媒を得た。

メタン水蒸気改質反応の連続運転

触媒 1. 2 ml を用い以下の条件下で連続運転を行い、触媒活性の耐久性評価を行った。

反応条件：還元処理温度：700℃

5 反応温度：700℃

反応ガス：20.6%CH₄ - 30.9%H₂O - 48.5%N₂

H₂O/CH₄ (モル比)：1.5

GHSV 11250 h⁻¹、常圧

分析はガスクロマトグラフィーで行った。

10

【表 2】

15

	触 媒	活 性						
		時間/h	72	138	175	220	266	298
実施例 1	2%Ni/LaNiO ₃ -Al ₂ O ₃	CH ₄ 転化率/%	88.9	89.4	85.4	86.8	92.3	93.6
比較例 2	2%Ni/ α -Al ₂ O ₃	時間/h	74	130	185	215	240	
		CH ₄ 転化率/%	86.0	76.8	73.6	70.1	69.7	
実施例 5	1%Ru/LaNiO ₃ -Al ₂ O ₃	時間/h	40	96	144	191	236	
		CH ₄ 転化率/%	93.2	94.1	94.6	91.7	89.6	
比較例 4	1%Ru/ α -Al ₂ O ₃	時間/h	45	94	144	191	212	
		CH ₄ 転化率/%	91.4	81.8	74.2	46.1	35.7	

20 表 2 から、本発明の実施例 1、5 の改質触媒組成物は、比較例よりも活性低下が小さいことが分かった。

産業上の利用可能性

25 本発明の改質触媒組成物を採用すれば、低い S/C で高濃度の水素を長期間安定して製造することができる。メタン、天然ガス、都市ガスを水蒸気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし
5 全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする改質触媒組成物。
2. 前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体とすることを特徴とする請求項 1 に記載する改質触媒組成物。
3. 前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担
10 持されたニッケルよりなることを特徴とする請求項 1 に記載する改質触媒組成物。
4. 前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムよりなることを特徴とする請求項 1 に記載する改質触媒組成物。